
NORME INTERNATIONALE 3978

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Aluminium et alliages d'aluminium — Dosage du chrome — Méthode spectrophotométrique à la diphénylcarbazine, après extraction

*Aluminium and aluminium alloys — Determination of chromium — Spectrophotometric method using
diphenylcarbazide, after extraction*

(standards.iteh.ai)

Première édition — 1976-12-15

[ISO 3978:1976](#)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f69585e1-6537-4a45-b963-
ad1b68377d2e/iso-3978-1976](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f69585e1-6537-4a45-b963-ad1b68377d2e/iso-3978-1976)

CDU 669.71 : 546.76 : 543.42

Réf. n° : ISO 3978-1976 (F)

Descripteurs : aluminium, alliage d'aluminium, analyse chimique, dosage, chrome, méthode spectrophotométrique, diphénylcarbazine.

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration des Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques ISO. Chaque Comité Membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du Comité Technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les Projets de Normes Internationales adoptés par les Comités Techniques sont soumis aux Comités Membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes Internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme Internationale ISO 3978 a été établie par le Comité Technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*, a été soumise aux Comités Membres en novembre 1975.

Elle a été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Tchécoslovaquie
Allemagne	Inde	Turquie
Australie	Italie	U.R.S.S.
Belgique	Japon	U.S.A.
Égypte, Rép. arabe d'	Mexique	Yougoslavie
Espagne	Norvège	
France	Pologne	

Les Comités Membres des pays suivants ont désapprouvé le document pour des raisons techniques :

Royaume-Uni
Suisse

Aluminium et alliages d'aluminium – Dosage du chrome – Méthode spectrophotométrique à la diphénylcarbazide, après extraction

1 OBJET

La présente Norme Internationale spécifie une méthode spectrophotométrique à la diphénylcarbazide, après extraction, pour le dosage du chrome dans l'aluminium et les alliages d'aluminium.

2 DOMAINE D'APPLICATION

La méthode est applicable aux teneurs en chrome comprises entre 0,002 et 0,60 % (*m/m*) de chrome (Cr).¹⁾

3 PRINCIPE

Mise en solution d'une prise d'essai par un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide sulfurique, et évaporation à fumées blanches de SO₃. Reprise par l'eau, filtration éventuelle de la silice insolubilisée et récupération du chrome du résidu, après évaporation de la silice.

Oxydation du Cr(III) en Cr(VI) par l'hexanitrocérate d'ammonium et extraction du Cr par la méthylisobutylcétone. Passage du Cr en solution aqueuse et formation d'un complexe coloré entre le Cr(VI) et la diphénylcarbazide.

Mesurage spectrophotométrique du complexe coloré à une longueur d'onde aux environs de 545 nm.

4 RÉACTIFS

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue, et que de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Acide nitrique, ρ , 1,40 g/ml environ, solution 15 N environ.

4.2 Acide sulfurique, ρ 1,83 g/ml environ, solution 36 N environ.

4.3 Acide sulfurique, ρ 1,23 g/ml environ, solution 8 N environ.

4.4 Acide fluorhydrique, ρ 1,13 g/ml environ, solution à 40 % (*m/m*) ou 23 N environ.

4.5 Acide chlorhydrique, ρ 1,1 g/ml environ, solution à 20 % (*m/m*) ou 6 N environ.

NOTE – Au cours de l'analyse, utiliser cette solution à une température de 5 à 10 °C. Conserver la solution dans un réfrigérateur et, au cours de l'analyse, dans un bain de glace.

4.6 Acide chlorhydrique, ρ 1,01 g/ml environ, solution à 1,81 % (*m/m*) ou 0,5 N environ.

Diluer 84 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.5) à 1 000 ml.

NOTE – Utiliser ce réactif froid comme le réactif précédent (4.5).

4.7 Mélange acide.

Mélanger, dans un récipient de capacité convenable, 200 ml d'acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, solution 12 N environ, 200 ml de la solution d'acide nitrique (4.1) et 400 ml d'eau. Ajouter, avec précaution, en agitant et en refroidissant, 120 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2). Compléter le volume à 1 000 ml, après refroidissement.

Conserver le mélange dans un récipient en verre sombre.

4.8 Hexanitrocérate d'ammonium, solution 0,04 N en Ce et 2 N en H₂SO₄.

Dissoudre 2,19 g d'hexanitrocérate d'ammonium ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]) dans un peu d'eau, ajouter 25 ml de la solution d'acide sulfurique (4.3). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume et homogénéiser.

4.9 Méthylisobutylcétone, purifiée.

Dans une ampoule à décanter de capacité convenable (par exemple 1 000 ml), placer 250 ml de méthylisobutylcétone [CH₃COCH₂CH(CH₃)₂] préalablement refroidie à 5 à 10 °C, ajouter 250 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.6) refroidie à la même température. Agiter vigoureusement durant 1 min; puis laisser se séparer les deux phases. Soutirer la phase acide et la rejeter. Recueillir la méthylisobutylcétone dans un récipient convenable.

NOTE – Le réactif doit être utilisé froid.

1) La méthode peut être étendue jusqu'à une teneur en chrome de 1,5 % (*m/m*).

4.10 Diphénylcarbazine, solution acétonique à 10 g/l.

Dissoudre 0,25 g de diphénylcarbazine, ayant un point de fusion supérieur à 170 °C, dans un peu d'acétone, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 25 ml, refroidir à 5 à 10 °C et compléter au volume avec la même acétone.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4.11 Chlorure de nickel, solution chlorhydrique à 200 g/l.

Dissoudre 20 g de chlorure de nickel hexahydraté dans un peu d'eau, ajouter 60 ml d'acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, solution 12 N environ, et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau.

4.12 Aluminium, solution de base à 20 g/l.

Peser, à 0,001 g près, 20 g d'aluminium extra-pur (titre supérieur ou égal à 99,99 %, exempt de chrome) et les introduire dans un bécher de capacité convenable (par exemple 1 000 ml). Ajouter 1 ml de la solution de chlorure de nickel (4.11) et, par petites fractions, 200 ml d'acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, solution 12 N environ, en diluant éventuellement avec de l'eau. Lorsque la réaction est terminée, ajouter 200 ml de la solution d'acide nitrique (4.1), refroidir et ajouter ensuite 120 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2). Chauffer, avec précaution, la solution jusqu'à dégagement de fumées blanches de SO₃ et continuer le chauffage durant 10 min. Laisser refroidir, reprendre avec de l'eau et chauffer jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml et, après refroidissement, compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — Si nécessaire, filtrer la solution sur un filtre à texture moyenne, avant de la transvaser dans la fiole jaugée. Dans ce cas, recueillir quantitativement les eaux de lavage dans la fiole jaugée.

4.13 Chrome, solution étalon correspondant à 0,020 g de Cr par litre.

Peser, à 0,000 1 g près, 0,565 7 g de dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) extra-pur, préalablement desséché à 140 °C et refroidi en dessiccateur. Les introduire dans un bécher de capacité convenable (par exemple 400 ml) et les dissoudre dans 100 ml environ d'eau. Ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, solution 12 N environ, et 25 ml d'éthanol à 95 % (V/V). Chauffer à l'ébullition et concentrer la solution jusqu'à 10 à 20 ml. Ajouter ensuite 10 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2) et 5 ml de la solution d'acide nitrique (4.1). Chauffer la solution jusqu'à dégagement de fumées blanches de SO₃ et continuer le chauffage durant 10 min. Refroidir, reprendre avec de l'eau et chauffer jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml et, après refroidissement, compléter au volume et homogénéiser.

Prélever 50,0 ml de la solution ainsi obtenue, les introduire dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,020 mg de Cr.

4.14 Chrome, solution étalon correspondant à 0,002 g de Cr par litre.

Prélever 50,0 ml de la solution étalon de chrome (4.13), les introduire dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 2 µg de Cr.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

5 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectrophotomètre.

NOTES

1 Il est indispensable d'employer des ampoules à décanter munies de robinets en PTFE.

2 Si la verrerie a été lavée au mélange sulfochromique, prendre soin de la rincer abondamment avant usage, de manière à être sûr d'avoir éliminé toute trace de chrome.

6 ÉCHANTILLONNAGE

6.1 Échantillon pour laboratoire¹⁾

6.2 Échantillon pour essai

Des copeaux d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm doivent être obtenus par fraisage ou perçage.

7 MODE OPÉRATOIRE

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, 1 g de l'échantillon pour essai (6.2).

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement à l'analyse, un essai à blanc en utilisant une partie aliquote de 10,0 ml de la solution d'aluminium (4.12). Placer cette partie aliquote dans une éprouvette graduée de 30 ml. Diluer à 20 ml environ avec de l'eau, ajouter 2,0 ml de la solution d'hexanitrocérate d'ammonium (4.8) et procéder ensuite selon les modalités décrites en 7.3.2 à partir du deuxième alinéa et de 7.3.3 à 7.3.6, en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles employées pour l'analyse.

1) L'échantillonnage de l'aluminium et des alliages d'aluminium fera l'objet d'une Norme Internationale ultérieure.

7.3 Dosage

7.3.1 Préparation de la solution d'essai

Placer la prise d'essai (7.1) dans un bécher de capacité convenable (par exemple 250 ml) et le couvrir d'un verre de montre. Ajouter, dans le bécher, par petites fractions, 50 ml du mélange acide (4.7).

NOTE – Si l'on doit effectuer le dosage sur des alliages préparés à partir d'aluminium extra-pur, ajouter quelques gouttes de la solution de chlorure de nickel (4.11) avant l'ajout du mélange acide.

Une fois l'attaque terminée, laver les parois du bécher et le verre de montre avec un peu d'eau, en recueillant les eaux de lavage dans le bécher. Chauffer le bécher jusqu'à dégagement de fumées blanches de SO_3 et continuer le chauffage durant 10 min environ.

Laisser refroidir, reprendre par 40 à 60 ml d'eau et chauffer la solution pour parfaire la dissolution des sels. S'il y a séparation de silice, filtrer sur un filtre à texture serrée, laver la silice à l'eau chaude, en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de capacité convenable, en fonction de la quantité de chrome à doser (voir tableau 1). Placer le filtre et son contenu dans un creuset en platine, dessécher et incinérer le filtre avec précaution et, ensuite, calciner à $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ environ durant 20 min.

Après refroidissement, ajouter, dans le creuset, 2 gouttes de la solution d'acide sulfurique (4.2), 1 ml de la solution d'acide nitrique (4.1), quelques millilitres de la solution d'acide fluorhydrique (4.4) et chauffer, avec précaution, jusqu'à dégagement de fumées blanches de SO_3 . Calciner ensuite le creuset jusqu'à siccité, le laisser refroidir, reprendre le résidu avec un peu d'eau, chauffer, si nécessaire, pour parfaire la dissolution et ajouter cette solution dans la fiole jaugée.

Le volume final de la solution d'essai, la partie aliquote à prélever pour le dosage, ainsi que le volume de la solution d'aluminium à ajouter, sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Teneur présumée en chrome	Volume final de la solution d'essai (7.3.1)	Partie aliquote à prélever pour le dosage	Volume de la solution d'aluminium (4.12) à ajouter
% (m/m)	ml	ml	ml
de 0,002 à 0,05	100,0	20,0	0
de 0,03 à 0,3	250,0	10,0	8,0
de 0,2 à 1,5	1 000,0	10,0	9,5

7.3.2 Oxydation du Cr(III) en Cr(VI)

Introduire la partie aliquote prélevée et la quantité éventuelle de solution d'aluminium (4.12) dans une éprouvette graduée de 30 ml. Ajouter 2,0 ml de la solution d'hexanitrocérate d'ammonium (4.8), mélanger les liquides avec

une baguette en verre se terminant par un anneau (perpendiculaire à la tige, de diamètre légèrement inférieur au diamètre de l'éprouvette).

Extraire la baguette et la rincer, ainsi que les parois de l'éprouvette, avec un petit jet d'eau, en recueillant les eaux de lavage dans l'éprouvette jusqu'à atteindre un volume de 30 ml.

Introduire l'éprouvette dans un bain d'eau bouillante durant 25 min. Retirer l'éprouvette, la refroidir d'abord sous un jet d'eau froide et, ensuite, dans un bain de glace jusqu'à atteindre une température de $5\text{ à }10\text{ }^\circ\text{C}$.

NOTE – Utiliser le même bain de glace pour conserver les solutions d'acide chlorhydrique (4.5) et (4.6), la méthylisobutylcétone (4.9) et la solution de diphénylcarbazine (4.10).

7.3.3 Extraction du Cr(VI)

Transvaser quantitativement la solution dans une ampoule à décanter de 100 ml ayant un point de repère à 45 ml. Laver l'éprouvette avec un peu d'eau et recueillir les eaux de lavage dans la même ampoule jusqu'à atteindre un volume de 45 ml. Introduire, dans l'ampoule, 4,5 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.5) refroidie, homogénéiser, ajouter 25 ml de la méthylisobutylcétone (4.9) froide et agiter durant 1 min. Laisser se séparer les deux phases, puis soutirer la phase acide et la placer dans une autre ampoule à décanter de 100 ml. Ajouter, dans cette ampoule, 25 ml de la méthylisobutylcétone froide et agiter durant 1 min. Laisser se séparer les deux phases, puis soutirer la phase acide et la rejeter. Transvaser quantitativement la phase organique de la deuxième ampoule dans la première, laisser se séparer les dernières gouttes de phase acide, les soutirer et les rejeter. Ajouter, à la phase organique, 25 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.6) froide, agiter durant 5 s, laisser se séparer les deux phases, soutirer la phase acide et la rejeter.

7.3.4 Passage du Cr(VI) en solution aqueuse

Extraire, en trois fois consécutives, en employant chaque fois 25 ml d'eau et en agitant durant 30 s, le Cr(VI) présent dans la phase organique. Soutirer chaque fois la phase aqueuse, en la recueillant dans une fiole jaugée de 100 ml.

7.3.5 Développement de la coloration

Ajouter, dans la fiole, 2,5 ml de la solution d'acide sulfurique (4.3), homogénéiser et ajouter 2,0 ml de la solution de diphénylcarbazine (4.10) froide. Compléter au volume et homogénéiser.

7.3.6 Mesures spectrophotométriques

Après 10 min et, en tout cas, avant 60 min, effectuer les mesurages spectrophotométriques de la solution d'essai et de la solution de l'essai à blanc, à une longueur d'onde aux environs de 545 nm, après avoir ajusté le spectrophotomètre (5.1) au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

Utiliser des parcours optiques appropriés, en fonction des caractéristiques de l'appareil utilisé pour les mesurages.

7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.4.1 Préparation des solutions témoins

Dans une série de huit éprouvettes graduées de 30 ml, dans lesquelles on a déjà placé 10,0 ml de la solution d'aluminium (4.12), ajouter les volumes de la solution étalon de chrome (4.14) ou (4.13) indiqués dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Volume de la solution étalon de chrome (4.14)	Masse correspondante de chrome
ml	µg
0*	0
2,0	4
5,0	10
10,0	20
Volume de la solution étalon de chrome (4.13)	
ml	
2,0	40
4,0	80
6,0	120
8,0	160

* Essai à blanc des réactifs de la courbe d'étalonnage.

Pour chaque solution témoin, espacer l'oxydation du chrome et les autres opérations successives d'environ 20 min, de manière à pouvoir effectuer les mesurages spectrophotométriques entre 10 et 60 min après l'ajout de la solution de diphénylcarbazine (4.10).

Avec le rythme prévu, ajouter, dans chaque éprouvette, 2,0 ml de la solution d'hexanitrocérate d'ammonium (4.8) et procéder ensuite selon les modalités décrites en 7.3.2 à partir du deuxième alinéa et de 7.3.3 à 7.3.6.

7.4.2 Tracé de la courbe

Déduire la mesure de la solution exempte de chrome (terme zéro) des lectures des solutions auxquelles le chrome a été ajouté.

Tracer un graphique en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les valeurs, exprimées en microgrammes, des

quantités de chrome contenues dans 100 ml de solution témoin et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances.

NOTE — Lorsqu'on renouvelle la diphénylcarbazine, même si elle provient du même producteur, il est conseillé d'établir l'indice molaire d'absorbance, en contrôlant un ou plusieurs points de la courbe d'étalonnage.

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

La teneur en chrome (Cr) est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{(A_1 - A_2) \times f \times 100 \times 100 \times D}{1\ 000\ 000\ m}$$

où

A₁ est l'absorbance unitaire de la partie aliquote de la solution d'essai;

A₂ est l'absorbance unitaire de la partie aliquote correspondante de la solution de l'essai à blanc;

f est le facteur évalué à partir de la courbe d'étalonnage (rapport entre la concentration en Cr et l'absorbance correspondante);

D est le rapport entre le volume de la solution d'essai et le volume de la partie aliquote prélevée pour la réaction colorée;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) référence de la méthode utilisée;
- b) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- c) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- d) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme Internationale, ou de toutes opérations facultatives.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3978:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f69585e1-6537-4a45-b963-ad1b68377d2e/iso-3978-1976>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3978:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f69585e1-6537-4a45-b963-ad1b68377d2e/iso-3978-1976>